

# POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM BATTERY, ITS MANUFACTURE, AND BATTERY WITH THE ACTIVE MATERIAL

Publication number: JP10003921

Publication date: 1998-01-06

Inventor: AMIN KARIRU; YASUDA HIDEO; FUJITA YUKO

Applicant: JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD

Classification:

- international: C01G45/12; C01B13/36; C01G45/00; C01G51/00; C01G53/00; H01M4/02; H01M4/04; H01M4/50; H01M4/58; H01M10/40; C01B13/36; C01G45/00; C01G51/00; C01G53/00; H01M4/02; H01M4/04; H01M4/50; H01M4/58; H01M10/36; (IPC1-7): H01M4/58; C01G45/12; C01G51/00; C01G53/00; H01M4/02; H01M4/04; H01M10/40

- European: C01B13/36H; C01G45/00; H01M4/50B2

Application number: JP19960174232 19960613

Priority number(s): JP19960174232 19960613

Also published as:

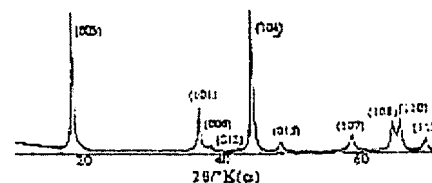
EP0813256 (A2)  
US5981106 (A1)  
EP0813256 (A3)  
EP0813256 (B1)

Report a data error here

## Abstract of JP10003921

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a high-performance battery at a low cost by using hexagonal lithium management of space group P3n having a continuous discharge- voltage characteristic in a specific voltage range with respect to metallic lithium, for a positive electrode material. **SOLUTION:** LiOH of 668mg is dissolved in H<sub>2</sub>O of 120ml at 50 deg.C, then  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> of 500mg is immersed in it for 30min, for example. It is heated in a stainless steel autoclave covered with polytetrafluoroethylene at 300atm and 170 deg.C for five days to obtain lithium manganate. The surface index of the diffraction peak of the active material indicates that it belongs to the hexagonal stratified structure of the space group R3m. It is used for a positive electrode, metallic lithium is used for a negative electrode, the battery is charged to 4.2V and discharged to 2V, and good electrochemical activity is obtained. This battery shows a continuous discharge voltage characteristic between 4.5-2V against metallic lithium.

Fig. 1A



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-3921

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月6日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 4/58

C 0 1 G 45/12

51/00

53/00

H 0 1 M 4/02

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 4/58

C 0 1 G 45/12

51/00

53/00

H 0 1 M 4/02

A

A

C

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-174232

(22) 出願日

平成8年(1996) 6月13日

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地

(72) 発明者 アミン カリル

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内

(72) 発明者 安田 秀雄

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内

(72) 発明者 藤田 雄耕

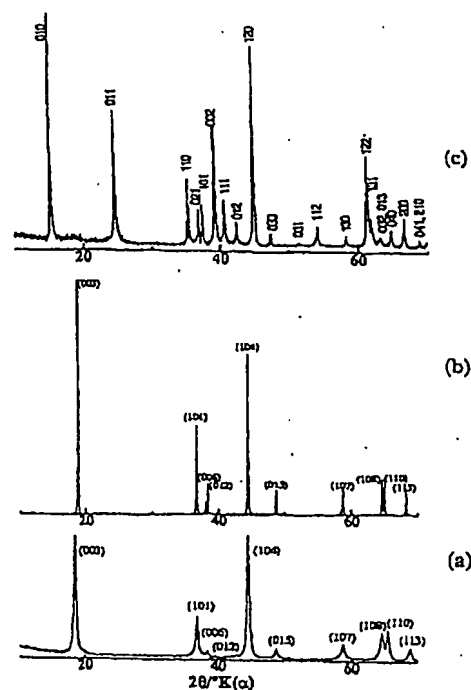
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 リチウム電池用正極活物質およびその製造方法ならびに前記活物質を備えた電池

(57) 【要約】

【課題】 安価なリチウム含有マンガン複合酸化物として、4.0V系のスピネル構造の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ が提案されているが、層状構造の六方晶構造をとる化合物、例えば $\text{LiNiO}_2$ や $\text{LiCoO}_2$ に比較して、理論容量密度や充放電サイクル性能が劣るという欠点があった。 $\text{LiNiO}_2$ や $\text{LiCoO}_2$ の構造と類似した層状構造の安価な活物質と、その合成法の確立が望まれるが、有用な合成法は確立されていなかった。

【解決手段】 金属リチウムに対して4.5V~2Vの間で、連続的な放電電圧特性を示し、空間群が $R\bar{3}m$ で、六方晶構造のマンガン酸リチウムからなるリチウム電池用正極活物質。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属リチウムに対して4.5V～2Vの間で、連続的な放電電圧特性を示し、空間群がR3mで、六方晶構造のマンガン酸リチウムからなることを特徴とするリチウム電池用正極活物質。

【請求項2】 前記マンガン酸リチウムの六方晶構造の単位格子定数が $a=2.76\sim2.96$ オングストローム、 $c=14.13\sim14.33$ オングストロームであることを特徴とする請求項1記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項3】 正極活物質中にニッケルあるいはコバルトを含有することを特徴とする請求項1あるいは2記載のリチウム電池用正極活物質。

【請求項4】 請求項1あるいは2あるいは3記載の正極活物質を備えたことを特徴とする電池。

【請求項5】 マンガン酸リチウムをマンガン原料とリチウム原料とを水熱法で反応させることにより製造することを特徴とするリチウム電池用正極活物質の製造方法。

【請求項6】 マンガン原料が $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $MnOOH$ 、 $MnCO_3$ 等の無機塩あるいは酢酸マンガ  
ン、酪酸マンガ  
ン、蓚酸マンガ  
ン、くえん酸マンガ  
ン等の有機酸塩、リチウム原料が $LiOH$ 、 $LiNO_3$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $Li_2O$ あるいは酢酸リチウム、酪酸リチ  
ウム、蓚酸リチ  
ウム、くえん酸リチ  
ウムであることを特  
徴とする請求項5記載のリチウム電池用正極活物質の製  
造方法。

【請求項7】 水熱法において用いる溶媒が精製水等の水溶液、あるいはエチルアルコール、メチルアルコ  
ール、アセトン、アセトニトリル等の有機物であることを  
特徴とする請求項5記載のリチウム電池用正極活物質の  
製造方法。

【請求項8】 水熱法における反応を100℃以上の高温下で行わせることを特徴とする請求項5記載のリチ  
ウム電池用正極活物質の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属リチウムに対  
して4.5V～2Vの間で、連続的な放電電圧特性を示  
し、かつ、空間群がR3mに帰属し、層状六方晶構造を  
有することを特徴とするリチウム電池用正極活物質とそ  
の製造方法ならびに前記活物質を正極に備えた電池に関  
するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、ポータブル電子機器の発達にと  
も、電池の一層の高性能化が望まれている。負極に炭  
素材料を、正極に層状構造を有する複合酸化物であるコ  
バルト酸リチウム( $LiCoO_2$ )を用いたリチウムイ  
オン電池は、高作動電圧、高エネルギー密度の非水溶液  
電池として、実用化されている。一方、ニッケル酸リチ  
ウム(リチウム含有ニッケル酸化物、 $LiNiO_2$ )

は、実用化されているコバルト酸リチウムと同じ結晶構  
造の層状化合物であり、エッジを共有している $NiO_6$   
八面体の層間にリチウムが挿入されている。

【0003】その製造方法は、ニッケル源としては $Ni(NO_3)_2$ 、 $Ni(OH)_2$ 、 $NiCO_3$ 、 $NiO$ お  
よび $NiOOH$ などを、リチウム源として $LiOH$ 、 $LiNO_3$ 、 $Li_2CO_3$ および $Li_2O_2$ などを使用  
し、両者を混合したのち酸素気流中、約600℃～90  
0℃の熱処理をおこなうのが一般的であるが、安定した  
構造のニッケル酸リチウムの生成は困難で、充放電特性  
も多段階に変化するという欠点がある。

【0004】これらのコバルト酸リチウムやニッケル酸  
リチウムは、高価で資源的に乏しいコバルトやニッケル  
を使用するために、安価な活物質が望まれている。その  
安価な活物質として、スピネル構造のリチウム含有マン  
ガン複合酸化物( $LiMn_2O_4$ )が提案されている  
が、このリチウム含有マンガン複合酸化物の場合は、理  
論容量密度が148mAh/gと低く、しかも充放電サイ  
クルにともなう容量減少が大きくなるという問題  
があり、さらに高性能な活物質が望まれている。

【0005】その候補の一つとして、 $LiMnO_2$ が提  
案されている。この $LiMnO_2$ には、種々の相がある  
が、とくに、低温での正方晶系( $I4/amd$ )と高温  
での斜方晶系( $Pmnm$ )との二相の研究が進んでい  
る。両構造とも、立方最密充填構造であるが、リチウム  
イオンとマンガニオンの配列の順序が異なっている。

【0006】正方晶系の $Li_2Mn_2O_4$ は $LiMn_2O_4$ スピネルにリチウムを電気化学的あるいは化学的に  
インターカレーションすることによって合成することが  
できる[Mat. Res. Bull., 18 (1983) 461&18 (1983) 1375; J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 2864&139 (1992) 937]。

【0007】斜方晶相は種々の原料を高温下での固相反  
応によって合成することができる[J. Phys. Chem. Solid, 3 (1957) 20&318; J. Phys. Radium 20 (1959) 155; J. Anorg. Allg. Chem., 417 (1975) 1; Mater. Res. Bull., 28 (1993) 1249]。

【0008】しかしながら、近年、斜方晶系の $LiMnO_2$ は、低温でも合成できることがわかってきた。例え  
ば、 $\gamma-MnOOH$ と $LiOH$ との混合物を300～450℃で熱処理したり[Chem. Express, 7 (1992) 193]、100℃以下の温度でイオン置  
換によって[J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 3396]、特開平6-349494]も合成できることが報告されている。この場合 $\gamma-MnOOH$ を $LiOH$ 水溶液中で反応させている。ま

た、しかしながら、現在までに、 $\text{LiNiO}_2$  や  $\text{LiCoO}_2$  の構造と類似した層状六方晶構造の  $\text{LiMnO}_2$  は合成されていない。

【0009】なお、層状構造の  $\text{LiMnO}_2$  に言及した報告には J. Solid State Chem. 104 (1993) 464 および USA Patent (1993) No: 5, 153, 081 がある。それによると、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  から  $\text{Li}_2\text{O}$  を溶出させて、層状の  $\text{LiMnO}_2$  が得られたとしている。その方法は、まず、電解二酸化マンガン等を等量の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と反応させて、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  かものを室温で64時間  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で処理して得られる  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  をリチウムを脱離させて合成している。

【0010】その物質は、金属リチウムに対して放電電圧が3Vを示している。また、その生成物のX線回折図形には  $2\theta = 19.5^\circ$  にピークが認められるものの、出発原料の  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  を主体とするものである (USAPatent (1993) No: 5, 153, 081)。その著者らは、大部分ピークが出发原料の  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  であることを無視して、 $2\theta = 19.5$  のピークによって、層状構造の物質であることを特定しているけれども、この特定は、決定的に無理であると考えられる。むしろ、この場合、スピネル構造を基本骨格とする  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  のようなリチウムマンガン酸化物であると考えらるべきである。

【0011】さらに、J. Solid State Chem. 104 (1993) 464 では、 $\text{LiNiO}_2$  や  $\text{LiCoO}_2$  のX線回折ピークとは完全に異なる層状構造の物質が報告されており、その物質の構造に関する詳細な言及はないが、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  から  $\text{Li}_2\text{O}$  を除去すると最密充填されている酸素配列にリチウムが配位する三角柱の層と、マンガンがエッジを共有している八面体面とが交互に配置される構造となっていることを想定している。この場合、マンガンイオンが交互の層にとどまり、溶出過程においてリチウム層に移動しない。そして、リチウム層はリチウムイオンが三角柱状配位にあるようなジグザク形状に配列するものと考えられる。

【0012】さらに、特開平7-223819では、電解法によって  $\text{LiMnO}_2$  の層状構造のものが発見され、その格子定数は  $a = 3.321$ 、 $c = 4.730$  オングストロームであると報告されているが、その構造は  $\text{LiNiO}_2$  の類似構造ではない。このように、 $\text{LiMnO}_2$  で  $\text{LiNiO}_2$  や  $\text{LiCoO}_2$  の構造と類似した層状構造のものは、合成されていなかった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】前述したように、安価なリチウム含有マンガン複合酸化物として、4.0V系のスピネル構造の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  が提案されているが、層状構造の六方晶構造をとる化合物、例えば  $\text{LiNiO}_2$  (理論容量密度  $275\text{mAh/g}$ ) や  $\text{LiCoO}_2$

(理論容量密度  $274\text{mAh/g}$ ) に比較して、理論容量密度や充放電サイクル性能が劣るという欠点があった。したがって、 $\text{LiNiO}_2$  や  $\text{LiCoO}_2$  の構造と類似した層状構造の安価な活物質と、その合成法の確立が望まれるが、有用な合成法は確立されていない。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は従来のスピネル構造の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ではなく、リチウム電池用正極活物質として活性が高くなると推定されるコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムと類似構造の空間群が  $R\bar{3}m$  で、六方晶構造を有するマンガン酸リチウムを合成することを試み、その生成をX線回折分析によって確認したものである。しかも、その放電特性は金属リチウムに対して4.5V~2Vの間で、連続的な放電電圧特性を示すことが特徴であり、その理論容量密度は  $286\text{mAh/g}$  である。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、従来の  $\gamma\text{-MnOOH}$  と  $\text{LiOH}$  との固相焼成法によって生成する  $\text{LiMnO}_2$  ではなく、 $\gamma\text{-MnOOH}$  を  $\text{LiOH}$  溶液とを水熱法で反応させることによって、得られる  $\text{LiNiO}_2$  や  $\text{LiCoO}_2$  の構造と類似した層状構造のマンガン酸リチウムに関するもので、それを非水溶液の正極活物質に適用すると、安価で高性能の電池ができる。

【0016】本発明の新活物質は  $\text{LiNiO}_2$  や  $\text{LiCoO}_2$  の構造と類似した層状構造、すなわち、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$  と同様な構造のものである。

【0017】本発明の活物質の構造はエッジを共有している  $\text{MnO}_6$  八面体で構成された  $\text{MnO}_2$  層の充填構造となっており、リチウムイオンは八面体構造の酸素によって取り囲まれている。この構造で、マンガンイオンは、層状になっており、エッジを共有する八面体層を形成して配列する立方最密充填の酸素イオンで八面体に囲まれている。また、リチウム層のリチウムイオンは、二層の  $\text{MnO}_6$  八面体で挟まれている。

【0018】また、本発明の活物質は、 $\text{LiNiO}_2$  や  $\text{LiCoO}_2$  の構造と類似した構造  $a = 2.86$  オングストローム、 $c = 14.23$  オングストロームの層状構造のものであった。なお、この格子定数は、固定的なものではなく、製造条件やニッケル等の添加で、単位格子定数が変化し、その値は、 $a = 2.76 \sim 2.96$  オングストローム、 $c = 14.13 \sim 14.33$  オングストロームの層状の六方晶構造のものが得られた。また、その放電特性は金属リチウムに対して4.5V~2Vの間で、連続的な放電電圧特性を示した。

【0019】また、本発明では、原料となるマンガン塩を塩基性のリチウム溶液に溶解したり、懸濁状としたのち、高圧下のオートクレイブで反応させる製造方法がよい。とくに、マンガン原料としては、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnOOH}$ 、 $\text{MnCO}_3$  等の無機塩あるいは酢酸

マンガ、酪酸マンガ、蓚酸マンガ、くえん酸マンガ等の有機酸塩、リチウム原料としては、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ あるいは酢酸リチウム、酪酸リチウム、蓚酸リチウム、くえん酸リチウムがこのましい。また、溶媒としては精製水等の水溶液、あるいはエチルアルコール、メチルアルコール、アセトン、アセトニトリル等の有機物が使用できる。さらに、反応条件としては、 $100\sim 300^\circ\text{C}$ の高温下で反応させることが好ましい。

#### 【0020】

【実施例】以下、本発明を好適な実施例を用いて説明する。

【0021】 $668\text{mg}$ の $\text{LiOH}$ を $50^\circ\text{C}$ 、 $120\text{ml}$ の $\text{H}_2\text{O}$ に溶解させたのち、 $500\text{mg}$ の $\gamma\text{-MnO}_2$ を30分間浸漬させる。つぎに、ポリテトラフルオロエチレンで被覆したステンレス製のオートクレイブ中で、 $300$ 気圧下、 $170^\circ\text{C}$ で5日間、加熱して本発明によるマンガ酸リチウムを得た。

【0022】その本発明による活物質のX線回折分析( $\text{CuK}\alpha$ )をおこなった。その回折図形を図1のaに示す。比較のために、層状構造の $\text{LiNiO}_2$ の回折図形bに示す。また、従来の固相反応による方法で、 $\gamma\text{-MnO}_2$ と $\text{LiOH}$ とを混合して、 $700^\circ\text{C}$ で焼成して得られる斜方晶の $\text{LiMnO}_2$ の回折図形もcに示す。

【0023】本発明による活物質は、従来から報告のある斜方晶の $\text{LiMnO}_2$ ではなく、層状構造の $\text{LiNiO}_2$ の回折ピークに類似していることがわかる。この回折ピークの面指数は、 $R3m$ 空間群の六方晶の層状構造に帰属できることがわかった。その構造図を図2に示す。

【0024】本発明の活物質の構造はエッジを共有する $\text{MnO}_6$ 八面体で構成された $\text{MnO}_2$ 層の充填構造となっており、リチウムイオンは八面体構造の酸素によって取り囲まれている。この構造で、マンガニオンは、層状になっており、エッジを共有する八面体層を形成して配列する立方最密充填の酸素イオンの八面体に囲まれている。また、リチウム層のリチウムイオンは、二層の $\text{MnO}_6$ 八面体で挟まれている。

【0025】また、本発明の活物質は、 $\text{LiNiO}_2$ や $\text{LiCoO}_2$ の構造と類似した構造で、代表的な単位格子定数の値は $a=2.86$ オングストローム、 $c=14.23$ オングストロームの層状構造であった。その単位体積は、 $101.23$ オングストローム<sup>3</sup>であり、 $\text{LiNiO}_2$ の $101.3$ オングストローム<sup>3</sup>とほぼ同じであった。このことは、本発明の層状構造の $\text{LiMnO}_2$ と $\text{LiNiO}_2$ とは固溶体を形成しやすいことを意味する。事実、 $\text{LiMnO}_2$ にニッケルを添加すると結晶性が安定し、充放電による活物質の劣化がすくなかった。

【0026】一方、従来の斜方晶の $\text{LiMnO}_2$ は、L

$\text{LiNiO}_2$ と構造が異なるために、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}$  ( $0\leq x\leq 0.5$ )で固溶体が生成するが、充放電特性は良くないことが報告されている[*Solid State Ionics* 57, 311 (1992)]。一方、コバルトの添加でも同様の効果が認められた。本発明の層状構造の $\text{LiMnO}_2$ は、従来の斜方晶の $\text{LiMnO}_2$ の回折図形cとは、全く異なっていることがわかる。

【0027】本発明の活物質は、マンガとリチウムとの置換のない完全な六方晶の層状構造が得られたが、水熱法の温度や圧力の条件によっては、リチウムとマンガとが少し置換したものも得られる場合があったが、基本的には層状構造の骨格を有していた。

【0028】この活物質を正極に使用し、負極に金属リチウムを使用して、 $0.2\text{C}$ の電流で $4.2\text{V}$ まで充電をおこなったのち、同じ電流で $2\text{V}$ まで放電をおこなったところ、良好な電気化学的な活性が得られた。その代表的な放電特性を第3図に示す。充放電サイクルをおこなっても安定した放電特性が得られることがわかった。しかも、従来、報告されていない金属リチウムに対して $4.5\text{V}\sim 2\text{V}$ の間で、連続的な放電電圧特性を示すこともわかる。したがって、この層状の $\text{LiMnO}_2$ は、従来、報告のない安価な活物質となることがわかった。この $\text{LiMnO}_2$ の理論容量密度は $286\text{mAh/g}$ であり、さらに電極の最適化をはかれば、さらに高性能化が期待できる。

【0029】なお、原料となるマンガ塩を塩基性のリチウム溶液に溶解したり、懸濁状としたのち、高圧下のオートクレイブで反応させる製造方法がよい。とくに、マンガ原料としては、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnOH}$ 、 $\text{MnCO}_3$ 等の無機塩あるいは酢酸マンガ、酪酸マンガ、蓚酸マンガ、くえん酸マンガ等の有機酸塩、リチウム原料としては、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ あるいは酢酸リチウム、酪酸リチウム、蓚酸リチウム、くえん酸リチウムがこのましい。

【0030】また、溶媒としては精製水等の水溶液、あるいはエチルアルコール、メチルアルコール、アセトン、アセトニトリル等の有機物が使用できる。さらに、反応条件としては、 $100\sim 300^\circ\text{C}$ の高温下で反応させることが好ましいことも判明した。

【0031】上述したように、水熱法によって、層状構造の $\text{LiMnO}_2$ を合成することができるが、本発明はマンガの層状構造だけでなく、一般式 $\text{AMeO}_2$  ( $A:\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Me}:\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}$ )で表せる層状物質を高圧下、低温下での水熱法によって直接的に合成することもできる。

#### 【0032】

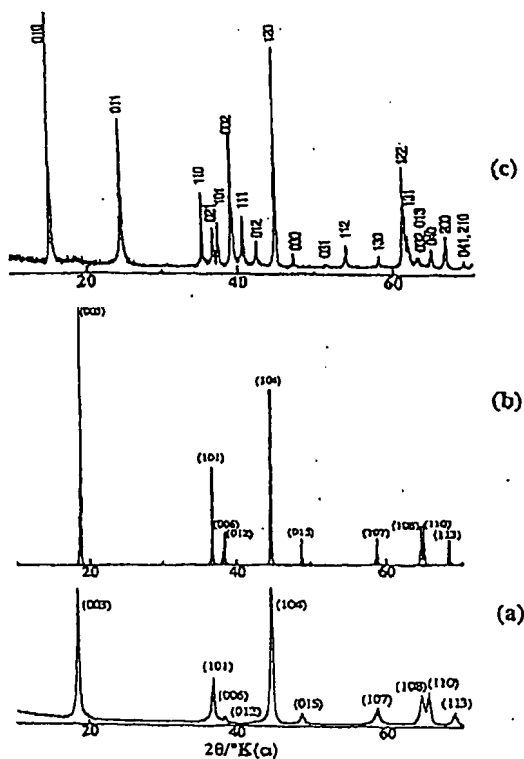
【発明の効果】本発明による正極板は金属リチウムに対して、 $4.5\text{V}\sim 2.0\text{V}$ の間で連続的な放電電圧特性

が得られ、均質な反応が起こる。また、その充放電サイクルを行っても安定した放電特性が得られ、長寿命となる。しかも安価で経済的である。

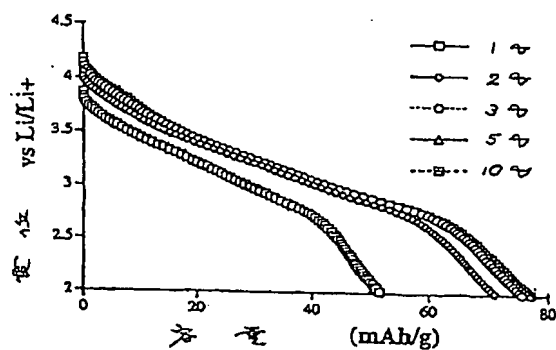
【図面の簡単な説明】

【図1】 aは本発明による層状構造のLiMnO<sub>2</sub> X線回折図形、bは層状構造のLiNiO<sub>2</sub> X線回折図形、\*

【図1】



【図3】

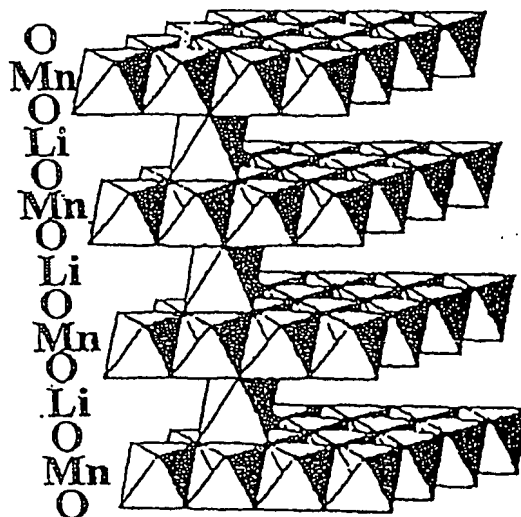


\* Cは従来の固相反応で生成する斜方晶構造のLiMnO<sub>2</sub>のX線回折図形

【図2】 本発明によるLiMnO<sub>2</sub>の層状構造図

【図3】 本発明によるLiMnO<sub>2</sub>の代表的な放電特性図

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.

H 0 1 M 4/04  
10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 4/04  
10/40

技術表示箇所

A  
Z

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第1区分  
 【発行日】平成16年7月8日(2004.7.8)

【公開番号】特開平10-3921  
 【公開日】平成10年1月6日(1998.1.6)  
 【出願番号】特願平8-174232  
 【国際特許分類第7版】

H O 1 M 4/58  
 C O 1 G 45/12  
 C O 1 G 51/00  
 C O 1 G 53/00  
 H O 1 M 4/02  
 H O 1 M 4/04  
 H O 1 M 10/40

## 【F I】

H O 1 M 4/58  
 C O 1 G 45/12  
 C O 1 G 51/00 A  
 C O 1 G 53/00 A  
 H O 1 M 4/02 C  
 H O 1 M 4/04 A  
 H O 1 M 10/40 Z

【手続補正書】  
 【提出日】平成15年6月12日(2003.6.12)  
 【手続補正1】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】特許請求の範囲  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

金属リチウムに対して4.5V～2Vの間で放電電圧特性を示し、空間群がR3mで、六方晶構造のマンガン酸リチウムからなることを特徴とするリチウム電池用正極活物質。

## 【請求項2】

前記マンガン酸リチウムの六方晶構造の単位格子定数が $a = 2.76 \sim 2.96$ オングストローム、 $c = 14.13 \sim 14.33$ オングストロームであることを特徴とする請求項1記載のリチウム電池用正極活物質。

## 【請求項3】

ニッケルあるいはコバルトを含有することを特徴とする請求項1あるいは2記載のリチウム電池用正極活物質。

## 【請求項4】

請求項1あるいは2あるいは3記載の正極活物質を備えたことを特徴とする電池。

## 【請求項5】

マンガン酸リチウムをマンガン原料とリチウム原料とを水熱法で反応させることにより製造することを特徴とする請求項1記載のリチウム電池用正極活物質の製造方法。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0014



【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は従来のスピネル構造の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ではなく、リチウム電池用正極活物質として活性が高くなると推定されるコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムと類似構造の空間群が  $R\bar{3}m$  で、六方晶構造を有するマンガン酸リチウムを合成することを試み、その生成を X 線回折分析によって確認したものである。しかも、その放電特性は金属リチウムに対して  $4.5\text{V} \sim 2\text{V}$  の間で放電電圧特性を示すことが特徴であり、その理論容量密度は  $286\text{mAh/g}$  である。

**LITHIUM-CONTAINING COMPOUND OXIDE AND ITS PRODUCTION METHOD**

Publication number: JP2003238165

Publication date: 2003-08-27

Inventor: UEDA TOKUJI; UCHITOMI KAZUTAKA; AOYAMA SHIGEO

Applicant: HITACHI MAXELL

Classification:

- international: C01G53/00; H01M4/02; H01M4/58; H01M4/02; H01M4/58;  
C01G53/00; H01M4/02; H01M4/58; H01M4/02; H01M4/58;  
(IPC1-7): H01M4/02; H01M4/58; C01G53/00

- European:

Application number: JP20020378538 20021226

Priority number(s): JP20020378538 20021226; JP20000350307 20001116;  
JP20010282767 20010918

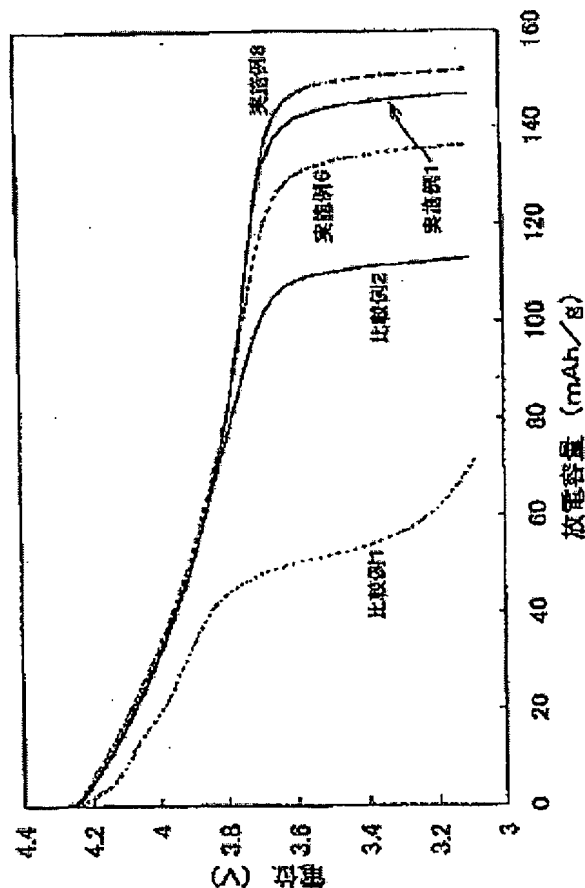
Report a data error here

**Abstract of JP2003238165**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium-containing compound oxide stable in structure, excellent in charging/discharging reversibility and durability during a charge/discharge cycle and having a high energy density per volume, and also to provide a method for production thereof.

**SOLUTION:** This lithium-containing compound oxide has a composition represented by the general formula,  $\text{Li}_{1-x-y-\delta}\text{SB}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{1-x-y-\delta}\text{Mn}_{1-x-y-\delta}\text{M}_{1-x-y-\delta}\text{O}_{2+y+\delta}$  (wherein,  $0 \leq x \leq 0.05$ ;  $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ ;  $0 \leq y \leq 0.2$ ;  $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ ; and M is Co or a combination of Co with at least one element selected from a group consisting of Ti, Cr, Fe, Cu, Zn, Al, Ge and Sn. The method for production thereof comprises sintering a complex compound containing at least Ni and Mn as constituent elements and an Li compound.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-238165

(P2003-238165A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A 4 G 0 4 8
// H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 5 0
4/58		4/58	

審査請求 有 請求項の数38 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2002-378538 (P2002-378538)  
 (62) 分割の表示 特願2002-542738 (P2002-542738) の分割  
 (22) 出願日 平成13年11月14日 (2001. 11. 14)  
 (31) 優先権主張番号 特願2000-350307 (P2000-350307)  
 (32) 優先日 平成12年11月16日 (2000. 11. 16)  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)  
 (31) 優先権主張番号 特願2001-282767 (P2001-282767)  
 (32) 優先日 平成13年9月18日 (2001. 9. 18)  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005810  
 日立マクセル株式会社  
 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号  
 (72) 発明者 上田 篤司  
 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内  
 (72) 発明者 内富 和孝  
 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内  
 (74) 代理人 110000040  
 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

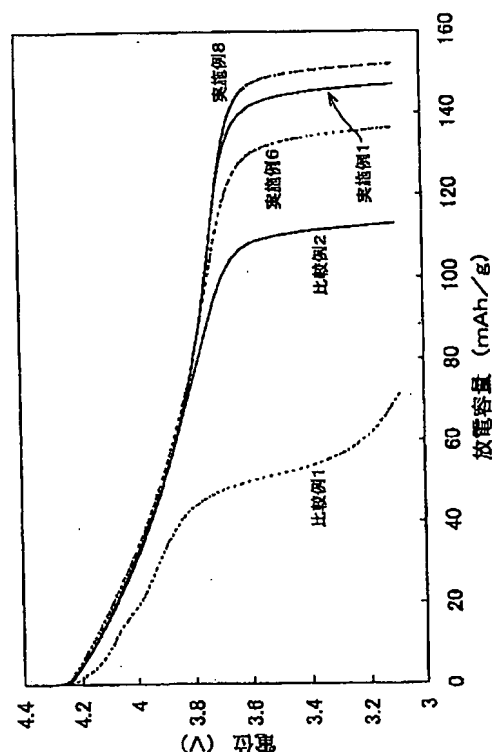
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム含有複合酸化物およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 構造が安定で、充放電の可逆性および充放電サイクルに対する耐久性に優れ、体積当たりのエネルギー密度が高いリチウム含有複合酸化物およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式  $Li_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}MyO_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  であって、MはCo、またはCoとTi、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素] で表される組成を有するリチウム含有複合酸化物とし、また、少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを焼成するリチウム含有複合酸化物の製造方法とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $Li_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}M_yO_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  であって、MはCo、またはCoとTi、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素]で表される組成を有し、かつその真密度が $4.55 \sim 4.95 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とするリチウム含有複合酸化物。

【請求項2】 一般式  $Li_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}M_yO_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  であって、MはCo、またはCoとTi、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素]で表される組成を有し、かつCu K $\alpha$ 線を用いたX線回折測定において、回折角 $2\theta$ が $18^\circ$ 付近に存在する(003)回折ピークと $44^\circ$ 付近に存在する(104)回折ピークの積算強度をそれぞれ $I_{18}$ および $I_{44}$ としたときに、その比 $I_{44}/I_{18}$ が $0.9 < I_{44}/I_{18} \leq 1.2$ であることを特徴とするリチウム含有複合酸化物。

【請求項3】 前記一般式において、 $y > 0$ であり、MがCo、またはCoとAlである請求項1または2に記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項4】 前記一般式において、 $-0.015 \leq x+\alpha \leq 0.015$ である請求項1～3のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項5】 前記リチウム含有複合酸化物の真密度が $4.7 \text{ g/cm}^3$ 以上である請求項1～4のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項6】 NiとMnの量比が1:1である請求項1～5のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項7】 Mnの平均価数が3.3～4価である請求項1～6のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項8】 Mnの平均価数がほぼ4価である請求項7に記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項9】 Niの平均価数がほぼ2価である請求項1～8のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項10】 一般式  $Li_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}M_yO_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0.2 < y \leq 0.4$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  であって、MはCo、またはCoとTi、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素]で表される組成を有し、かつその真密度が $4.75 \sim 4.95 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とするリチウム含有複合酸化物。

【請求項11】 一般式  $Li_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}M_yO_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-$

$0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0.2 < y \leq 0.4$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  であって、MはCo、またはCoとTi、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素]で表される組成を有し、かつCu K $\alpha$ 線を用いたX線回折測定において、回折角 $2\theta$ が $18^\circ$ 付近に存在する(003)回折ピークと $44^\circ$ 付近に存在する(104)回折ピークの積算強度をそれぞれ $I_{18}$ および $I_{44}$ としたときに、その比 $I_{44}/I_{18}$ が $0.7 \leq I_{44}/I_{18} \leq 1$ であることを特徴とするリチウム含有複合酸化物。

【請求項12】 前記一般式において、MがCo、またはCoとAlである請求項10または11に記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項13】 前記一般式において、 $-0.015 \leq x+\alpha \leq 0.015$ である請求項10～12のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項14】 NiとMnの量比が1:1である請求項10～13のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項15】 Mnの平均価数が3.3～4価である請求項10～14のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項16】 Mnの平均価数がほぼ4価である請求項15に記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項17】 Niの平均価数がほぼ2価である請求項10～16のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項18】 一般式  $Li_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}M_yO_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0.2 < y \leq 0.4$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  であって、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素]で表される組成を有し、Ni、MnおよびMの量比が1:1:1であるか、またはその近傍にあることを特徴とするリチウム含有複合酸化物。

【請求項19】 前記一般式において、MがCo、またはCoとAlである請求項18に記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項20】 前記リチウム含有複合酸化物が、少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物または少なくともNi、MnおよびMを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを焼成することにより形成されたものである請求項1～19のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項21】 前記複合化合物が、酸化物および水酸化物から選ばれた1種である請求項20に記載のリチウム含有複合酸化物。

【請求項22】 少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを所定の比率

で混合し、これを250～850℃の温度で0.5～30時間予備加熱し、さらに、前記予備加熱時の温度よりも高い焼成温度で焼成することにより、 $\text{LiNiO}_2$ と同じ層状構造の複合酸化物を形成することを特徴とするリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項23】 少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを所定の比率で混合し、これを酸素を含む雰囲気中で250～850℃の温度で予備加熱し、さらに、前記予備加熱時の温度よりも高い焼成温度で焼成することにより、 $\text{LiNiO}_2$ と同じ層状構造の複合酸化物を形成することを特徴とするリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項24】 前記焼成温度が700～1100℃である請求項22または23に記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項25】 少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを所定の比率で混合するにあたり、前記化合物を溶媒に分散してスラリー状にする請求項22～24のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項26】 酸素を含む雰囲気中で前記焼成を行うことを特徴とする請求項22～25のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項27】 前記リチウム含有複合酸化物が、一般式 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-\delta)/2}\text{O}_2$ 〔ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ である〕で表される組成を有する請求項22～26のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項28】 少なくともNi、MnおよびM〔ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素〕を構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを所定の比率で混合し、これを250～850℃の温度で0.5～30時間予備加熱し、さらに、前記予備加熱時の温度よりも高い焼成温度で焼成することにより、 $\text{LiNiO}_2$ と同じ層状構造の複合酸化物を形成することを特徴とするリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項29】 少なくともNi、MnおよびM〔ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素〕を構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを所定の比率で混合し、これを酸素を含む雰囲気中で250～850℃の温度で予備加熱し、さらに、前記予備加熱時の温度よりも高い焼成温度で焼成することにより、 $\text{LiNiO}_2$ と同じ層状構造の複合酸化物を形成することを特徴とするリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項30】 前記焼成温度が700～1100℃である請求項28または29に記載のリチウム含有複合酸

化物の製造方法。

【請求項31】 少なくともNi、MnおよびMを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを所定の比率で混合するにあたり、前記化合物を溶媒に分散してスラリー状にする請求項28～30のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項32】 酸素を含む雰囲気中で前記焼成を行うことを特徴とする請求項28～31のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項33】 前記リチウム含有複合酸化物が、一般式 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ 〔ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ であって、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素〕で表される組成を有する請求項28～32のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項34】 前記リチウム含有複合酸化物が、一般式 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ 〔ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0.2 < y \leq 0.4$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ であって、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素〕で表される組成を有する請求項28～32のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項35】 前記Mnの平均価数を3.3～4値とする請求項22～34のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項36】 前記Mnの平均価数をほぼ4値とする請求項35に記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項37】 前記Niの平均価数をほぼ2値とする請求項22～36のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項38】 前記複合化合物が、酸化物および水酸化物から選ばれた1種である請求項22～37のいずれかに記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水二次電池の正極材料などに用いることのできるリチウム含有複合酸化物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話やノート型パソコンなどのポータブル電子機器の発達や、電気自動車の実用化などに伴い、小型軽量でかつ高容量の二次電池が必要とされるようになってきた。現在、この要求に応える高容量二次電池として、 $\text{LiCoO}_2$ を正極に用い、炭素系材料を負極に用いたリチウム二次電池に代表される非水二次電池が商品化されている。前記リチウム二次電池はエ

エネルギー密度が高く、小型、軽量化が図れるということで、ポータブル電子機器の電源として注目されている。

【0003】このリチウム二次電池の正極材料として使用されている $\text{LiCoO}_2$ は製造が容易であり、かつ取り扱いが容易なことから、好適な活物質として多用されている。しかしながら、 $\text{LiCoO}_2$ は希少金属であるCoを原料として製造されるために、今後、資源不足が深刻になると予想される。また、コバルト自体の価格も高く、価格変動も大きいために、安価で供給の安定している正極材料の開発が望まれる。

【0004】このため、リチウム二次電池用の正極材料としては、 $\text{LiCoO}_2$ に代えて、リチウムマンガン酸化物系の材料が有望視されている。その中でも、スピネル型構造のリチウムマンガン酸化物である $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などが注目されており、特に $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ がLiに対して4V付近の電圧領域で充放電が可能であることから、盛んに研究が行われている（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4参照。）。

【0005】

【特許文献1】特開平6-76824号公報

【0006】

【特許文献2】特開平7-73883号公報

【0007】

【特許文献3】特開平7-230802号公報

【0008】

【特許文献4】特開平7-245106号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところで、 $\text{LiCoO}_2$ の理論放電容量は $274\text{mAh/g}$ であるが、深い充放電を行うと $\text{LiCoO}_2$ が相変化を起こしてサイクル寿命に影響を与えるため、実際のリチウム二次電池において実用的な放電容量は $125\sim 140\text{mAh/g}$ の範囲になる。

【0010】これに対して、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の理論放電容量は $148\text{mAh/g}$ であるが、この $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ も $\text{LiCoO}_2$ と同様に充放電中に相変化を起こし、また、負極活物質に炭素系材料を使用した場合には、炭素系材料の不可逆容量が大きいため、実際に電池とした場合に使用できる放電容量は $90\sim 105\text{mAh/g}$ 程度に減少してしまう。このことから明らかなように、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を正極活物質として使用する場合には、 $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質として使用する場合よりも電池容量を大きくすることができない。

【0011】また、 $\text{LiCoO}_2$ の真密度が $4.9\sim 5.1\text{g/cm}^3$ であるのに対し、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の真密度は $4.0\sim 4.2\text{g/cm}^3$ とかなり低い値であり、正極活物質としての充填性を考えると、容量面でより一層不利を生じることになる。

【0012】さらに、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を正極活物質として

用いたリチウム二次電池では、充放電中における $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 自体の構造が不安定であるため、サイクル特性が $\text{LiCoO}_2$ 系電池よりも悪いという問題もある。

【0013】このような問題を解決するために、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ とは異なる構造を有する、 $\text{LiMnO}_2$ などの層状のリチウムマンガン酸化物を正極材料とする検討も行われている。ところが、本発明者らがこの酸化物について詳細な検討を行った結果、化合物の組成、特にLiおよびMn以外に酸化物を構成する元素の有無とその種類や量比、その酸化物が形成されるまでの過程などにより、その構造や特性などの物性が顕著に変化することをつきとめた。

【0014】例えば、スピネル型リチウムマンガン酸化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )の組成が変動して、Mnの平均価数が3価に近づいた場合、上記酸化物の結晶構造に歪みが生じて立方晶のスピネル構造から正方晶へと相変化を起こし、 $\text{LiMnO}_2$ が形成される。この立方晶から正方晶への相変化は、リチウムに対して3V付近の電位領域での充放電に伴い生じるため、4V近い電圧で充放電される上記リチウム二次電池と同様の使い方はできない。

【0015】また、LiとMnの構成モル比(Li/Mn)を1とした場合には、3価のMnによるヤーン・テラー効果のために、 $\text{LiMnO}_2$ の結晶構造は斜方晶系を示す。

【0016】この化合物( $\text{LiMnO}_2$ )は、Li量比が0~1.0の範囲で電気化学的に充放電が可能であり、理論上は約 $285\text{mAh/g}$ の放電容量となる。ところが、初期充電時に4価のMnの割合が増えるにしたがい、スピネル型構造へと相転移が起こるため、初期の充放電曲線と2回目以降の充放電曲線が異なる形状を示すだけでなく、3.5V以上の電圧で放電を終止した場合の放電容量は、理論値よりもかなり減少する。さらに、充放電でMnの移動を伴う構造変化を生じるため、サイクル耐久性に乏しく、また急速充放電ができないなどの問題を抱えている。

【0017】従って、 $\text{LiMnO}_2$ などの層状のリチウムマンガン酸化物を実用化するためには、結晶構造の安定化と、充放電での可逆性の向上による高容量化、充放電サイクルでの耐久性をはじめとした課題を解決する必要がある。

【0018】本発明は前記従来の問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果なされたものであり、構造が安定で、充放電の可逆性および充放電サイクルに対する耐久性に優れ、体積当たりのエネルギー密度が高いリチウム含有複合酸化物を提供すること、さらに、これを正極に用いたサイクル特性などの耐久性に優れた非水二次電池を提供することを特徴とするものである。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式 $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$ （ただ

し、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ であって、MはCo、またはCoとTi、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素〕で表される組成を有し、かつその真密度が $4.55 \sim 4.95 \text{ g/cm}^3$ であるリチウム含有複合酸化物を提供するものである。

【0020】あるいは、上記一般式で表される組成を有し、かつCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定において、回折角 $2\theta$ が $18^\circ$ 付近に存在する(003)回折ピークと $44^\circ$ 付近に存在する(104)回折ピークの積算強度をそれぞれ $I_{18}$ および $I_{44}$ としたときに、その比 $I_{44}/I_{18}$ が $0.9 < I_{44}/I_{18} \leq 1.2$ であるリチウム含有複合酸化物を提供するものである。

【0021】また、本発明は、上記とは別の態様として、一般式 $\text{Li}_{1+x+\alpha} \text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2} \text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{M}_y \text{O}_2$ 〔ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0.2 < y \leq 0.4$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ であって、MはCo、またはCoとTi、Cr、Fe、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素〕で表される組成を有し、かつその真密度が $4.75 \sim 4.95 \text{ g/cm}^3$ であるリチウム含有複合酸化物を提供するものである。

【0022】あるいは、上記一般式で表される組成を有し、かつCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定において、回折角 $2\theta$ が $18^\circ$ 付近に存在する(003)回折ピークと $44^\circ$ 付近に存在する(104)回折ピークの積算強度をそれぞれ $I_{18}$ および $I_{44}$ としたときに、その比 $I_{44}/I_{18}$ が $0.7 \leq I_{44}/I_{18} \leq 1$ であるリチウム含有複合酸化物を提供するものである。

【0023】また、本発明は、さらに別の態様として、一般式 $\text{Li}_{1+x+\alpha} \text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2} \text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{M}_y \text{O}_2$ 〔ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0.2 < y \leq 0.4$ 、 $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ であって、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素〕で表される組成を有し、Ni、MnおよびMの量比が $1:1:1$ であるか、またはその近傍にあるリチウム含有複合酸化物を提供するものである。

【0024】さらに、本発明は、上記リチウム含有複合酸化物を合成する方法として、以下の製造方法を提供するものである。

【0025】すなわち、少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを所定の比率で混合し、これを $250 \sim 850^\circ\text{C}$ の温度で $0.5 \sim 30$ 時間予備加熱し、さらに、前記予備加熱時の温度よりも高い焼成温度で焼成することにより、 $\text{LiNiO}_2$ と同じ層状構造の複合酸化物を形成することを特徴とするリチウム含有複合酸化物の製造方法を提供する。

【0026】また、少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを所定の比率で混合し、これを酸素を含む雰囲気中で $250 \sim 850^\circ\text{C}$ の温度で予備加熱し、さらに、前記予備加熱時の温度よりも高い焼成温度で焼成することにより、 $\text{LiNiO}_2$ と同じ層状構造の複合酸化物を形成することを特徴とするリチウム含有複合酸化物の製造方法を提供する。

【0027】また、少なくともNi、MnおよびM〔ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素〕を構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを所定の比率で混合し、これを $250 \sim 850^\circ\text{C}$ の温度で $0.5 \sim 30$ 時間予備加熱し、さらに、前記予備加熱時の温度よりも高い焼成温度で焼成することにより、 $\text{LiNiO}_2$ と同じ層状構造の複合酸化物を形成することを特徴とするリチウム含有複合酸化物の製造方法を提供する。

【0028】さらに、少なくともNi、MnおよびM〔ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素〕を構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを所定の比率で混合し、これを酸素を含む雰囲気中で $250 \sim 850^\circ\text{C}$ の温度で予備加熱し、さらに、前記予備加熱時の温度よりも高い焼成温度で焼成することにより、 $\text{LiNiO}_2$ と同じ層状構造の複合酸化物を形成することを特徴とするリチウム含有複合酸化物の製造方法を提供する。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、発明の実施の形態により、本発明をより具体的に説明する。本発明のリチウム含有複合酸化物は、一般式 $\text{Li}_{1+x+\alpha} \text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2} \text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{M}_y \text{O}_2$ 〔ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ （ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$ のとき）または $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ （ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$ のとき）であって、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素〕で表され、少なくともNiとMnを構成元素として含有し、かつ、NiとMnの量比が $1:1$ となる組成を中心とした、ごく限られた組成範囲の複合酸化物である。

【0030】本発明において、リチウム含有複合酸化物として、上記のような限られた組成範囲のみが選択されるのは以下の理由による。すなわち、リチウムマンガン酸化物では、前述したように、3価のMnの割合が多くなると、ヤーン・テラー効果のために結晶構造に歪みが生じて充放電の電位が低下するという問題が生じる。そのため、Mnの価数を4価に近い値とする必要があるが、4価のMnの割合が増えるにしたがい、スピネル型構造へと相転移が起こりやすくなるため、結晶構造の安

定化を実現することが必要とされる。

【0031】本発明者らは、上記課題に対しては、 $\text{Li MnO}_2$ に $\text{Li}$ を過剰に含有させて $\text{Mn}$ の平均価数を大きくするか、 $\text{Li MnO}_2$ の $\text{Mn}$ を、層状のリチウム含有複合酸化物を安定に構成できる元素、例えば $\text{Co}$ や $\text{Ni}$ などで置換することが有効であると考え、 $\text{Li}$ の量比、置換元素の種類およびその量比について詳細に検討した。

【0032】その結果、 $\text{Ni}$ と $\text{Mn}$ の量比が、 $1/2 : 1/2$ 、すなわち $1 : 1$ となる $\text{Li Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2} \text{O}_2$ の一般式で表される組成を基本として、 $\text{Ni}$ および $\text{Mn}$ がそれぞれ $x/2$ ずつ $\text{Li}$ で置換され、 $\text{Ni}$ と $\text{Mn}$ の量比が $1/2 : 1/2$ からそれぞれ $\delta/2$ および $-\delta/2$ だけずれ、 $\text{Li}$ の量比が $\alpha$ だけ幅を有し、かつ、 $\text{Ni}$ および $\text{Mn}$ がそれぞれ $y/2$ ずつ元素 $\text{M}$ （ただし、 $\text{M}$ は $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ge}$ および $\text{Sn}$ からなる群より選択された1種以上の元素）で置換された組成、すなわち、一般式 $\text{Li}_{1+x+\alpha} \text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2} \text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{M}_y \text{O}_2$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ （ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$ のとき）または $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ （ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$ のとき）であって、 $\text{M}$ は $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ge}$ および $\text{Sn}$ からなる群から選択された1種以上の元素）で表される組成範囲において、層状の結晶構造が安定化され、4V付近の電位領域での充放電の可逆性や充放電サイクルに対する耐久性に優れたリチウム含有複合酸化物が得られることがわかった。特に、 $y > 0$ である場合、すなわち、元素 $\text{M}$ が添加された場合に、より優れた特性を有するリチウム含有複合酸化物となることもわかった。

【0033】これは、リチウム含有複合酸化物中の $\text{Mn}$ の平均価数が4価近傍の値（およそ3.3～4価）をとること、充放電での $\text{Li}$ のドーブおよび脱ドーブの際に、結晶中の $\text{Mn}$ の移動が抑制されることなどによるものと思われる。なお、本発明においては、 $\text{Mn}$ の価数として、X線吸収分光（XAS）により測定した値を用いた。

【0034】また、上述したように、層状の構造を安定して有し、充放電の可逆性や充放電サイクルに対する耐久性に優れた、少なくとも $\text{Ni}$ および $\text{Mn}$ を構成元素として含むリチウム含有複合酸化物に対し、 $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いたX線回折測定を行うと、回折角 $2\theta$ が $18^\circ$ 付近および $44^\circ$ 付近には、 $\text{Li NiO}_2$ の（003）および（104）の回折ピークに相当する回折ピークがそれぞれ1本ずつ存在し、かつ、 $63^\circ \sim 66^\circ$ の範囲には、（108）および（110）の回折ピークに相当する2本の回折ピークが存在するなど、その回折パターンは $\text{Li NiO}_2$ と同様の特徴を有する単一相の複合酸化物であることがわかった。

【0035】さらに、回折パターンを詳細に検討した結果、上記 $18^\circ$ 付近および $44^\circ$ 付近の回折ピークの面積、すなわち積分強度をそれぞれ $I_{18}$ および $I_{44}$ としたときに、その比 $I_{44}/I_{18}$ が、 $0.9 < I_{44}/I_{18} \leq 1.2$ （ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$ のとき）、または $0.7 \leq I_{44}/I_{18} \leq 1$ （ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$ のとき）であり、かつ、上記 $63^\circ \sim 66^\circ$ の範囲にある2本の回折ピークの回折角（ $2\theta$ ）の差 $\theta_a$ が、 $0.3^\circ \leq \theta_a \leq 0.6^\circ$ （ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$ のとき）、または $0.55^\circ \leq \theta_a \leq 0.75^\circ$ （ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$ のとき）であるという特徴を有することもわかった。

【0036】このようなリチウム含有複合酸化物の充放電曲線は、スピネル型の構造を有する $\text{Li Mn}_2 \text{O}_4$ と同様に、4V付近の電圧領域での充放電が可能であり、従来の正極活性物質である $\text{Li CoO}_2$ の代替として使用することが可能となる。

【0037】さらに、上記組成を有するリチウム含有複合酸化物は、真密度が $4.55 \sim 4.95 \text{ g/cm}^3$ と大きな値となり、高い体積エネルギー密度を有する材料となることもわかった。 $\text{Mn}$ を一定範囲で含むリチウム含有複合酸化物の真密度は、その組成により大きく変化するが、上記の狭い組成範囲において構造が安定化され、単一相が形成されやすくなるため、 $\text{Li CoO}_2$ の真密度に近い大きな値となるものと考えられる。特に、化学量論比に近い組成のときに大きな値となり、 $-0.015 \leq x+\alpha \leq 0.015$ において、およそ $4.7 \text{ g/cm}^3$ 以上の高密度複合酸化物となることがわかった。

【0038】また、上述したように、本発明のリチウム含有複合酸化物は、 $\text{Li Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2} \text{O}_2$ のように、 $\text{Ni}$ と $\text{Mn}$ が $1 : 1$ となる組成を基本としているが、さらに詳細に組成検討を行ったところ、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ および $\text{M}$ の量比が $1 : 1 : 1$ となる組成、すなわち一般式 $\text{Li Ni}_{1/3} \text{Mn}_{1/3} \text{M}_{1/3} \text{O}_2$ で表され $y = 1/3$ となる組成の近傍において、特に優れた特性を有するリチウム含有複合酸化物が得られることがわかった。

【0039】上記一般式 $\text{Li}_{1+x+\alpha} \text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2} \text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{M}_y \text{O}_2$ （ただし、 $\text{M}$ は $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ge}$ および $\text{Sn}$ からなる群より選択された1種以上の元素）において、 $0 \leq y \leq 0.2$ の組成範囲では、 $\text{Ni}$ と $\text{Mn}$ の量比のずれ（ $\delta/2$ ）は小さい値しか許容されないが、 $0.2 < y \leq 0.4$ の組成範囲では、結晶構造の安定性がより高くなり、単一相が形成されやすくなるため、 $\text{Ni}$ と $\text{Mn}$ の量比のずれが大きくなっても目的とするリチウム含有複合酸化物を得ることができる。このため、上記一般式において、 $0 \leq y \leq 0.2$ のときには、 $\delta$ のとり得る範囲は $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ と狭いのに対し、 $0.2 < y \leq 0.4$ のときには、 $\delta$ のとり得る範囲が $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ と広がるのである。



【0040】さらに、 $0.2 < y \leq 0.4$ の組成範囲においては、 $0 \leq y \leq 0.2$ の組成範囲の化合物よりも真密度が大きくなるため、より高容量化に適した材料であることも明らかになった。すなわち、化学量論組成の化合物では、 $0.2 < y \leq 0.4$ の組成範囲においてその真密度はおおよそ $4.75 \sim 4.95 \text{ g/cm}^3$ であるのに対し、 $0 \leq y \leq 0.2$ の組成範囲においてその真密度はおおよそ $4.55 \sim 4.74 \text{ g/cm}^3$ である。

【0041】ここで、 $y$ の上限値を $0.4$ としたのは、 $y > 0.4$ の組成、すなわち元素 $M$ での置換量が $0.4$ より多くなると、目的とする複合酸化物中に異相が形成され、化合物の安定性が損なわれるなどの問題を生じやすくなるからである。

【0042】なお、本発明のリチウム含有複合酸化物の組成範囲を包含する非常に広い組成範囲の化合物を非水二次電池の正極材料として用いることは、既に、特許第3064655号公報、特開平9-199127号公報、特開平10-69910号公報、特開2000-294242号公報などに開示されている。しかしながら、上記のいずれについても、本発明の示す $Ni$ と $Mn$ が $1:1$ 近傍に限られた組成範囲において、特に優れた特性のリチウム含有複合酸化物が得られることを開示したのではなく、これら先行技術から本発明が容易に推察されるものでもない。

【0043】ところで、上記リチウム含有複合酸化物は、単純に $Li$ 化合物、 $Mn$ 化合物および $Ni$ 化合物などを混合して焼成するだけでは、その単一相を得ることは非常に困難である。

【0044】これは、 $Ni$ および $Mn$ などの固体中での拡散速度が遅いため、合成反応においてこれらを均一に拡散させることが困難で、生成した酸化物中に前記元素が均一に分布しないことが原因と考えられる。

【0045】そこで、本発明者らは、上記酸化物を合成する方法についても詳細に検討を重ねた結果、少なくとも $Ni$ および $Mn$ を構成元素として含む複合化合物と、 $Li$ の化合物とを焼成することにより、本発明のリチウム含有複合酸化物の単一相を比較的容易に合成できるという知見を得た。すなわち、あらかじめ $Ni$ および $Mn$ などの構成元素の複合化合物を合成しておき、これを $Li$ の化合物と共に焼成することにより、酸化物形成反応において前記金属元素が均一に分布し、単一相の形成が容易化されるのである。もちろん、本発明のリチウム含有複合酸化物の合成方法は上記の方法に限定されるものではないが、どのような合成過程を経るかによって、生成する複合酸化物の物性、すなわち構造の安定性や充放電の可逆性、真密度などが大きく変化するものと思われる。

【0046】ここで、少なくとも $Ni$ および $Mn$ を構成元素として含む複合化合物としては、例えば、少なくとも $Ni$ および $Mn$ を含む共沈化合物、水熱合成された化

合物、メカニカル合成された化合物およびそれらを熱処理して得られる化合物などを用いればよく、 $Ni_{0.5}Mn_{0.5}(OH)_2$ 、 $NiMn_2O_4$ 、 $Ni_{0.5}Mn_{0.5}OOH$ など、 $Ni$ と $Mn$ の酸化物または水酸化物を好ましく用いることができる。なお、構成元素として $M$  ( $M$ は $Ti$ 、 $Cr$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Al$ 、 $Ge$ および $Sn$ からなる群より選択された1種以上の元素)を含有するリチウム含有複合酸化物を合成する場合には、少なくとも $Ni$ および $Mn$ を含む複合化合物と、 $Li$ の化合物と、 $M$ を含有する化合物とを混合して焼成することにより目的の酸化物を得ることはできるが、可能であれば、 $Ni$ および $Mn$ とさらに $M$ が含有された複合化合物を初めから用いることが好ましい。また、上記複合化合物における $Ni$ 、 $Mn$ および $M$ の量比は、目的とするリチウム含有複合酸化物の組成に応じて適宜選択すればよい。

【0047】また、上記 $Li$ の化合物としては、種々のリチウム塩を用いることができ、例えば、水酸化リチウム・一水和物、硝酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム、臭化リチウム、塩化リチウム、クエン酸リチウム、フッ化リチウム、ヨウ化リチウム、乳酸リチウム、シュウ酸リチウム、リン酸リチウム、ビルビン酸リチウム、硫酸リチウム、酸化リチウムなどが挙げられ、それらの中でも、炭酸ガス、窒素酸化物、硫黄酸化物などの環境に悪影響を及ぼすガスが発生しない点で水酸化リチウム・一水和物が最も好ましく用いられる。

【0048】上記の少なくとも $Ni$ および $Mn$ を構成元素として含む複合化合物と、 $Li$ の化合物とは、ほぼ目的とするリチウム含有複合酸化物の組成に応じた比率で混合され、例えば、前記混合物を、酸素を含む雰囲気中でおおよそ $700 \sim 1100^\circ\text{C}$ で $1 \sim 24$ 時間焼成することにより、本発明のリチウム含有複合酸化物を合成することができる。

【0049】上記焼成にあたっての加熱処理としては、一気に所定温度まで昇温するよりも、いったん焼成温度よりも低い温度（おおよそ $250 \sim 850^\circ\text{C}$ ）まで加熱し、その温度で保持することにより予備加熱を行い、さらに焼成温度に昇温して反応を進行させることが好ましい。これは、本発明のリチウム含有複合酸化物の生成過程においては、 $Li$ の化合物と少なくとも $Ni$ および $Mn$ を構成元素として含む複合化合物との反応が段階的に生じ、中間生成物を經由して最終的にリチウム含有複合酸化物が生成すると考えられるからである。すなわち、一気に焼成温度まで昇温する場合には、 $Li$ の化合物と少なくとも $Ni$ および $Mn$ を構成元素として含む複合化合物とが部分的に最終段階まで反応してしまい、それによって生成したリチウム含有複合酸化物が未反応物の反応を妨害したり、組成の均一性が損なわれるといった問題が生じることがある。また、反応工程に要する時間を短縮し、均質なリチウム含有複合酸化物を得るために

も、段階的に加熱を行うのが有効である。この予備加熱の時間は特に制限されるものではないが、通常、0.5～30時間程度で行えばよい。

【0050】また、前記Liの化合物と少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物との混合物を焼成する工程では、乾式混合された混合物をそのまま用いてもよいが、混合物をエタノールなどの溶媒で分散してスラリー状にし、遊星型ボールミルなどで30～60分間程度混合し、これを乾燥させたものを用いることにより、合成されるリチウム含有複合酸化物の均質性がさらに高まるので好ましい。

【0051】上記加熱処理の雰囲気としては、酸素を含む雰囲気、すなわち空气中や、アルゴン、ヘリウム、窒素などの不活性ガスと酸素ガスとの混合雰囲気中、あるいは酸素ガス中で行えばよい。雰囲気中の酸素の割合は、体積比で10%以上にすることが好ましい。

【0052】上記ガスの流量としては、前記混合物100g当たり1dm<sup>3</sup>/分以上にするのが好ましく、1～5dm<sup>3</sup>/分がより好ましい。ガス流量が少ない場合、すなわちガス流速が遅い場合には、反応が不均一に進行し、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>などの不純物が生成しやすくなる。

【0053】以上述べたような方法により得られる本発明のリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いることにより、例えば以下のようにして非水二次電池が作製される。

【0054】正極は、上記リチウム含有複合酸化物に、要すれば、鱗片状黒鉛、アセチレンブラックなどの導電助剤と、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのバインダーを加えて混合した正極合剤を、そのまま用いるか、あるいは集電体としての作用を兼ねる基体に塗布または含浸させ、基体と一体化して用いる。基体としては、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン、銅などの金属の網、パンチングメタル、エキスパンドメタル、フォームメタル、金属箔などを用いることができる。

【0055】なお、正極活物質としては、上記リチウム含有複合酸化物のみを用いてもよいが、他の活物質と混合するか、あるいは他の活物質との複合体として用いることもできる。例えば、上記リチウム含有複合酸化物は、LiCoO<sub>2</sub>のようなりチウム含有コバルト酸化物に比べて電子伝導性が劣っているため、大電流放電や放電末期での電圧降下が大きくなるという問題が発生しやすい。しかし、電子伝導性に優れるリチウム含有コバルト酸化物を混合して用いることより、上記電圧降下が抑制され、放電特性を向上させることができる。このリチウム含有コバルト酸化物としては、LiCoO<sub>2</sub>の他、Coの一部を他の元素、例えばNiで置換したLiCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub>などの化合物も用いることができる。この場合、リチウム含有コバルト酸化物の割合を多くしすぎ

ると、高温貯蔵特性などの耐久性が低下しやすくなるため、質量比率で活物質全体の50%以下とする必要がある。

【0056】また、上記正極と対向させる負極の活物質としては、通常はリチウムまたはリチウム含有化合物が用いられるが、そのリチウム含有化合物としては、Li-Al合金、Li-Pb合金、Li-In合金、Li-Ga合金などのリチウム合金や、Si、Sn、Mg-Si合金など、リチウムと合金を形成することが可能な元素、またはそれらの元素を主体として含む合金が挙げられる。さらに、Sn酸化物、Si酸化物などの酸化物系材料のほか、黒鉛や繊維状炭素などの炭素質材料、リチウム含有複合窒化物などを用いることができる。また、上記の複数の材料を複合化したものを用いてもよく、炭素質材料とSiとの複合体なども好ましく用いられる。なお、負極の作製についても、上記正極の場合と同様の方法を用いることができる。

【0057】上記正極と負極における活物質の比率としては、負極活物質の種類によっても異なるが、一般的には、(正極活物質の質量)/(負極活物質の質量) = 1.5～3.5とすることにより、上記リチウム含有複合酸化物の特性をうまく利用することができる。ただし、負極活物質として、リチウムと合金を形成することが可能な元素、それらの元素を主体として含む合金、リチウム含有複合窒化物、またはそれらの材料と炭素質材料など他の構成要素との複合体を用いる場合には、上記比率では負極の容量が大きくなりすぎるため、(正極活物質の質量)/(負極活物質の質量) = 4～7とするのが望ましい。

【0058】本発明の非水二次電池における非水電解質としては、有機溶媒に電解質を溶解させた有機溶媒系の液状電解質、すなわち電解液や、前記電解液をポリマー中に保持させたポリマー電解質などを用いることができる。その電解液あるいはポリマー電解質に含まれる有機溶媒は特に限定されるものではないが、負荷特性の点からは鎖状エステルを含んでいることが好ましい。そのような鎖状エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートに代表される鎖状のカーボネートや、酢酸エチル、プロピオン酸メチルなどの有機溶媒が挙げられる。これらの鎖状エステルは、単独でもあるいは2種以上を混合して用いてもよく、特に低温特性の改善のためには、上記鎖状エステルが全有機溶媒中の50体積%以上を占めることが好ましく、特に鎖状エステルが全有機溶媒中の65体積%以上を占めることがより好ましい。

【0059】ただし、有機溶媒としては、上記鎖状エステルのみで構成するよりも、放電容量の向上を図るために上記鎖状エステルに誘導率の高い(誘導率:30以上)エステルを混合して用いることが好ましい。このようなエステルの具体例としては、例えば、エチレンカー

ボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートに代表される環状のカーボネートや、 $\gamma$ -ブチロラクトン、エチレングリコールサルファイトなどが挙げられ、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状構造のエステルがより好ましい。

【0060】そのような誘電率の高いエステルは、放電容量の点から、全有機溶媒中10体積%以上、特に20体積%以上含有されることが好ましい。また、負荷特性の点からは、40体積%以下が好ましく、30体積%以下がより好ましい。

【0061】また、上記誘電率の高いエステル以外に併用可能な溶媒としては、例えば、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどが挙げられる。そのほか、アミンイミド系有機溶媒や、含イオウまたは含フッ素系有機溶媒なども用いることができる。

【0062】有機溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$  ( $n \geq 2$ ) などが単独または2種以上混合して用いられる。中でも、良好な充放電特性が得られる $\text{LiPF}_6$ や $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などが好ましく用いられる。電解液中における電解質の濃度は特に限定されるものではないが、 $0.3 \sim 1.7 \text{ mol/dm}^3$ 、特に $0.4 \sim 1.5 \text{ mol/dm}^3$ 程度が好ましい。

【0063】また、電池の安全性や貯蔵特性を向上させるために、非水電解液に芳香族化合物を含有させてもよい。芳香族化合物としては、シクロヘキシルベンゼンやトールエンなどのアルキル基を有するベンゼン類、ビフェニル、あるいはフルオロベンゼン類が好ましく用いられる。

【0064】セパレータとしては、強度が充分でしかも電解液を多く保持できるものがよく、そのような観点から、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚さで、ポリプロピレン製、ポリエチレン製、プロピレンとエチレンとの共重合体などのポリオレフィン製の微孔性フィルムや不織布などが好ましく用いられる。特に、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ と薄いセパレータを用いた場合には、充放電サイクルや高温貯蔵などにおいて電池の特性が劣化しやすくなるが、本発明のリチウム含有複合酸化物は安定性に優れているため、このような薄いセパレータを用いても安定して電池を機能させることができる。

【0065】

【実施例】次に、本発明の実施例について説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0066】(実施例1) 反応容器内に水酸化ナトリウムの添加によりpHを約12に調整したアンモニア水を用意し、これを強攪拌しながら、この中に硫酸ニッケルおよび硝酸マンガンをそれぞれ $1 \text{ mol/dm}^3$ ずつ含有する混合水溶液、および25質量%のアンモニア水をそれぞれ $46 \text{ cm}^3/\text{分}$ および $3.3 \text{ cm}^3/\text{分}$ の割合で定量ポンプを用いて滴下し、NiとMnの共沈化合物を生成させた。このとき、反応液の温度は $50^\circ\text{C}$ に保持し、また、反応液のpHが約12付近に維持されるように、 $3.2 \text{ mol/dm}^3$ の濃度の水酸化ナトリウム水溶液の滴下も同時に行った。さらに、反応に際して、反応液の雰囲気が一活性雰囲気となるように、窒素ガスを $1 \text{ dm}^3/\text{分}$ の割合でバージしながら反応させた。

【0067】得られた生成物を水洗、濾過および乾燥させ、NiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物とし、この水酸化物 $0.2 \text{ mol}$ と、 $0.198 \text{ mol}$ の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを秤量し、その混合物をエタノールで分散してスラリー状にした後、遊星型ボールミルで40分間混合し、室温で乾燥させて混合物を調製した。次いで、その混合物をアルミナ製のつぼに入れ、 $1 \text{ dm}^3/\text{分}$ の空気気流中で $800^\circ\text{C}$ まで加熱し、その温度で2時間保持することにより予備加熱を行い、さらに $1000^\circ\text{C}$ に昇温して12時間焼成することによりリチウム含有複合酸化物を合成した。調製した化合物は、乳鉢で粉碎して粉体としてデシケーター中で保存した。

【0068】上記酸化物の粉体について、原子吸光分析装置で組成を測定したところ、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ で表される組成であることがわかった。また、上記化合物の状態分析を行うために、立命館大学SRセンターの超電導小型放射光源“オーロラ”(住友電工製)のBL4ビームポートを用いて、MnのX線吸収分光(XAS)を行った。得られたデータの解析は、文献[Journal of the Electrochemical Society, 146 p2799-2809 (1999)]に基づき、解析ソフト“REX”(リガク電機製)を用いて行った。また、上記化合物のMnの価数を決定するために、標準サンプルとして、 $\text{MnO}_2$ および $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (どちらも平均価数が4価のMnを有する化合物としての標準サンプル)、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (平均価数が3.5価のMnを有する化合物としての標準サンプル)、 $\text{LiMnO}_2$ および $\text{Mn}_2\text{O}_3$ (どちらも平均価数が3価のMnを有する化合物としての標準サンプル)および $\text{MnO}$ (平均価数が2価のMnを有する化合物としての標準サンプル)を用いた。各標準サンプルのMnのK吸収端位置とMnの価数との関係を表す回帰直線を求め、上記化合物のMnのK吸収端位置が、 $\text{MnO}_2$ および $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ のK吸収端位置とほぼ同じであったことから、上記化合物のMnの平均価数はほぼ4価と求まった。

【0069】Niについては、3価以上のNiを有する標準サンプルとして適当な化合物が入手できなかった

め、その価数を正確に求めることはできなかったが、平均価数が2価のNiを有する化合物であるNiOおよび $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ とK吸収端位置がほぼ同じであったことから、上記化合物のNiの平均価数はほぼ2価であることが推定された。

【0070】(実施例2) 実施例1と同様にして合成したNiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物0.198molと、0.202molの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを秤量し、以下実施例1と同様にして $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.495}\text{Mn}_{0.495}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0071】(実施例3) 実施例1と同様にして合成したNiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物0.196molと、0.204molの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを秤量し、以下実施例1と同様にして $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0072】(実施例4) 実施例1と同様にして合成したNiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物0.194molと、0.206molの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを秤量し、以下実施例1と同様にして $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.485}\text{Mn}_{0.485}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0073】(実施例5) 実施例1と同様にして合成したNiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物0.192molと、0.208molの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを秤量し、以下実施例1と同様にして $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.48}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0074】(実施例6) 実施例1と同様にして合成したNiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物0.19molと、0.21molの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを秤量し、以下実施例1と同様にして $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0075】(実施例7) 硫酸ニッケル、硝酸マンガおよび硫酸コバルトをそれぞれ0.9mol/dm<sup>3</sup>、0.9mol/dm<sup>3</sup>および0.2mol/dm<sup>3</sup>の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例1と同様にして、Ni、MnおよびCoを4.5:4.5:1の割合で含有する水酸化物を得た。以下実施例1と同様にして $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0076】(実施例8) 硫酸ニッケル、硝酸マンガおよび硫酸コバルトをそれぞれ0.75mol/dm<sup>3</sup>、0.75mol/dm<sup>3</sup>および0.5mol/dm<sup>3</sup>の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例1と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0077】(実施例9) 硫酸ニッケル、硝酸マンガおよび硫酸コバルトをそれぞれ0.67mol/dm<sup>3</sup>、0.66mol/dm<sup>3</sup>および0.66mol/dm<sup>3</sup>の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例1と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.34}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0078】(実施例10) 硫酸ニッケル、硝酸マンガおよび硫酸コバルトをそれぞれ0.6mol/dm<sup>3</sup>、0.6mol/dm<sup>3</sup>および0.8mol/dm<sup>3</sup>の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例1と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0079】(比較例1) 0.2molの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と、0.2molの $\text{MnOOH}$ とを秤量し、遊星型ボールミルで30分間混合して混合物とし、これをアルミナ製のるつぼに入れ、1dm<sup>3</sup>/分の窒素気流中で450℃で10時間焼成し、 $\text{LiMnO}_2$ で表される斜方晶リチウムマンガ酸化物を合成した。

【0080】(比較例2) 実施例1と同様にして合成したNiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物0.18molと、0.22molの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とを秤量し、以下実施例1と同様にして $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0081】(比較例3) 硫酸ニッケル、硝酸マンガおよび硫酸コバルトをそれぞれ0.5mol/dm<sup>3</sup>、0.5mol/dm<sup>3</sup>および1mol/dm<sup>3</sup>の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例1と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0082】(比較例4) 硫酸ニッケル、硝酸マンガおよび硫酸コバルトをそれぞれ0.4mol/dm<sup>3</sup>、0.4mol/dm<sup>3</sup>および1.2mol/dm<sup>3</sup>の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例1と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0083】(比較例5) 硫酸ニッケルおよび硝酸マンガをそれぞれ0.5mol/dm<sup>3</sup>および1.5mol/dm<sup>3</sup>の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例1と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

【0084】(比較例6) 実施例7における硫酸ニッケルと硝酸マンガの割合をそれぞれ1.2mol/dm<sup>3</sup>、0.6mol/dm<sup>3</sup>としたこと以外は実施例7と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。すなわち、比較例6のリチウム含有複合酸化物は、実施例7とはNiとMnの量比のみが異なるものである。

【0085】(参考例) 0.2molの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と、0.1molの $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と、0.1molの $\text{MnOOH}$ とを秤量し、遊星型ボールミルで30分間混合して混合物とし、これをアルミナ製のつぼに入れ、 $800^\circ\text{C}$ の空气中で10時間焼成し、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ の組成で表されるリチウム含有複合酸化物を

合成した。

【0086】合成した上記実施例1～10、比較例1～6および参考例の各リチウム含有複合酸化物の一覧を表1に示した。

【0087】

【表1】

	組成 $(\text{Li}_{1-x+y}\text{Ni}_{1-(1-x-y)-z}\text{Mn}_{(1-x-y-z)/2}\text{O}_2)$	x	x+y	y	z
実施例1	$\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	0	-0.01	0	0
実施例2	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.495}\text{Mn}_{0.495}\text{O}_2$	0.01	0.01	0	0
実施例3	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.48}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_2$	0.02	0.02	0	0
実施例4	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.465}\text{Mn}_{0.495}\text{O}_2$	0.03	0.03	0	0
実施例5	$\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_2$	0.04	0.04	0	0
実施例6	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.435}\text{Mn}_{0.495}\text{O}_2$	0.05	0.05	0	0
実施例7	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.07}\text{O}_2$	0	-0.01	0.1	0
実施例8	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$	0	-0.01	0.25	0
実施例9	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.34}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$	0	-0.01	0.33	0.01
実施例10	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$	0	-0.01	0.4	0
比較例1	$\text{LiMnO}_2$	0	0	0	-1
比較例2	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$	0.1	0.1	0	0
比較例3	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	0	-0.01	0.5	0
比較例4	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$	0	-0.01	0.6	0
比較例5	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$	0	-0.01	0	-0.5
比較例6	$\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	0	-0.01	0.1	0.3
参考例	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	0	0	0	0

【0088】上記の本発明の実施例1～10、比較例1～6および参考例のリチウム含有複合酸化物について、 $\text{CuK}\alpha$ 線によるX線回折測定を行った。本発明の実施例1～10、比較例2～6および参考例のリチウム含有複合酸化物は、層状の構造を有する $\text{LiNiO}_2$ と類似のX線回折パターンを示したが、比較例3～5および参考例のX線回折パターンには、異相の生成を示すピークも認められた。また、比較例1のX線回折パターンは、 $\text{LiNiO}_2$ とは異なる斜方晶のパターンであった。本発明の実施例1～10、比較例2および比較例6については、異相の生成に起因するピークが認められなかったこと、すなわち、回折角 $2\theta$ が $18^\circ$ 付近および $44^\circ$ 付近に存在する回折ピークがそれぞれ1本ずつであり、 $63^\circ \sim 66^\circ$ の範囲に存在する回折ピークが2本であったことから、得られた酸化物は、 $\text{LiNiO}_2$ と類似の構造を有するリチウム含有複合酸化物の単一相であることが確認された。なお、 $63^\circ \sim 66^\circ$ の範囲に存在する回折ピークには、 $\text{Cu}$ の $\text{K}\alpha_1$ 線によるピークに隣接して、 $\text{K}\alpha_2$ 線によるピークも認められたが、本発明においては、 $63^\circ \sim 66^\circ$ の範囲内に存在する回折ピークとしては、前記 $\text{K}\alpha_1$ 線によるピークのみを考える。

【0089】上記のうち、実施例1、実施例8、実施例9、比較例4および比較例5のX線回折パターンを図1～図5として例示した。

【0090】また、 $18^\circ$ 付近および $44^\circ$ 付近の回折ピークの積算強度 $I_{18}$ および $I_{44}$ の比( $I_{44}/I_{18}$ )と、 $63^\circ \sim 66^\circ$ の範囲に存在する2本の回折ピーク

の回折角の差 $\theta a$ について測定した値を表2に示した。なお、比較例1のリチウム含有複合酸化物は本発明のものとは結晶構造が異なっており、また比較例3～5および参考例のリチウム含有複合酸化物では、異相の生成により、 $63^\circ \sim 66^\circ$ の範囲には3本以上の回折ピークが存在していたため、表2にはそれらの化合物のデータを記載していない。

【0091】

【表2】

	X線回折測定	
	積算強度比 ( $I_{44}/I_{18}$ )	回折角 $2\theta$ の差(度)
実施例1	1.13	0.313
実施例2	1.14	0.348
実施例3	1.10	0.390
実施例4	1.11	0.436
実施例5	1.08	0.510
実施例6	1.06	0.555
実施例7	1.04	0.553
実施例8	0.88	0.672
実施例9	0.83	0.700
実施例10	0.77	0.617
比較例2	0.99	0.625
比較例6	0.83	0.600

【0092】 $0 \leq y \leq 0.2$ である実施例1～7のリチウム含有複合酸化物では、積算強度比 $I_{44}/I_{18}$ は0.9～1.2の範囲にあり、かつ、回折角の差 $\theta a$ は $0.3^\circ \sim 0.6^\circ$ の範囲にあった。また、 $0.2 < y \leq 0.4$ である実施例8～10では、 $I_{44}/I_{18}$ は0.7～1の範囲で、 $\theta a$ は $0.55^\circ \sim 0.75^\circ$ の範囲であった。一方、組成が本発明の範囲から外れた比較例2

および比較例6では、 $I_{44}/I_{18}$ または $\theta_a$ のいずれかが上記範囲を逸脱しており、比較例3～5および参考例では、前述のように、 $63^\circ \sim 66^\circ$ の範囲に3本以上の回折ピークが存在していた。

【0093】次に、本発明の実施例1～10、比較例1～6および参考例のリチウム含有複合酸化物について、真密度測定装置を用いて真密度を測定した。その結果を表3に示した。なお、測定誤差は最大で $\pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ であった。

【0094】

【表3】

	真密度 ( $\text{g/cm}^3$ )
実施例 1	4.74
実施例 2	4.72
実施例 3	4.68
実施例 4	4.65
実施例 5	4.62
実施例 6	4.57
実施例 7	4.75
実施例 8	4.76
実施例 9	4.80
実施例 10	4.82
比較例 1	4.20
比較例 2	4.38
比較例 3	4.83
比較例 4	4.90
比較例 5	4.46
比較例 6	4.65
参 考 例	4.61

【0095】本発明の実施例1～10のリチウム含有複合酸化物では、真密度は $4.57 \sim 4.82 \text{ g/cm}^3$ となり、特に、ほぼ化学量論組成、すなわち $-0.015 \leq x + \alpha \leq 0.015$ である実施例1、実施例2および実施例7～10において、真密度は $4.7 \text{ g/cm}^3$ 以上の大きな値となった。中でも、元素Mでの置換量 $y$ を $0.2 < y \leq 0.4$ とした実施例8～10では、 $4.76 \text{ g/cm}^3$ 以上の最も大きな値が得られた。

【0096】一方、従来の斜方晶の複合酸化物である比較例1や、化学量論組成から大幅にずれた組成の比較例2は、 $4.5 \text{ g/cm}^3$ 以下の小さな値であり、NiとMnの比率が本発明の範囲外となった比較例5および比較例6では、ほぼ化学量論組成であるにもかかわらず、本発明の上記実施例1、実施例2および実施例7～10に比較して真密度が低下した。さらに、参考例のリチウム含有複合酸化物も、異相の生成または未反応物の残存などにより均質性が劣るため、実施例1のリチウム含有複合酸化物よりも真密度が低下した。

【0097】ここで、比較例3および比較例4のリチウム含有複合酸化物の真密度は、本発明の実施例のものより高くなっているが、これは真密度が約 $5.1 \text{ g/cm}^3$ の $\text{LiCoO}_2$ が異相として生成したためであり、単一

相として表3に示す真密度の複合酸化物が得られたわけではない。

【0098】次に、本発明の実施例1～10および比較例1～2のリチウム含有複合酸化物について、以下に示す方法により放電容量を測定した。

【0099】バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン20質量部に、N-メチル-2-ピロリドンを250質量部加え、 $60^\circ\text{C}$ に加熱してポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、バインダー溶液を調製した。このバインダー溶液に上記のリチウム含有複合酸化物を正極活物質として450質量部加え、さらに導電助剤としてカーボンブラック5質量部とグラファイト25質量部を加え、攪拌してスラリー状の塗料を調製した。この塗料を厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥した後、ローラープレス機により加圧成形し、ついで裁断して、平均厚さが $190 \mu\text{m}$ で横 $483 \text{ mm}$ 、縦 $54 \text{ mm}$ の帯状正極を作製した。

【0100】上記のようにして作製した正極と、リチウム箔よりなる負極を用い、各電極との間に厚さ $25 \mu\text{m}$ の微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを配置し、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比1:3の混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を $1.0 \text{ mol/dm}^3$ の濃度で溶解させた非水溶液を電解液として用い、リチウムの参照電極を配置して、正極の放電容量評価用の電池を組み立てた。

【0101】正極の面積に対する電流密度を $0.2 \text{ mA/cm}^2$ として、上記電池を $4.3 \text{ V}$ まで充電し、同じ電流密度で $3.1 \text{ V}$ まで放電させて放電容量を測定した。測定された放電容量を、正極活物質の単位質量当たり( $\text{mAh/g}$ )および単位体積当たり( $\text{mAh/cm}^3$ )に換算した値として表4に示した。なお、実施例1、実施例6、実施例8、比較例1および比較例2のリチウム含有複合酸化物を用いた電池の正極の放電曲線を図6に示した。

【0102】

【表4】

正極活物質	放 電 容 量	
	( $\text{mAh/g}$ )	( $\text{mAh/cm}^3$ )
実施例 1	148	702
実施例 2	145	684
実施例 3	143	669
実施例 4	141	656
実施例 5	139	642
実施例 6	136	622
実施例 7	150	713
実施例 8	152	724
実施例 9	153	734
実施例 10	153	737
比較例 1	70	294
比較例 2	112	491

【0103】本発明の実施例1～10のリチウム含有複合酸化物は、 $3.5 \text{ V}$ 以上の高い放電電位での作動が可

能であり、136～153mAh/gと大きな放電容量を示したが、比較例1、2では130mAh/g以下の放電容量であり、また、本発明のリチウム含有複合酸化物の方が真密度が大きいことから、単位体積当たりの放電容量に換算するとその差はより顕著となった。

【0104】さらに、上記リチウム含有複合酸化物の非水二次電池としての特性を評価するため、以下の構成で非水二次電池を作製した。

【0105】(実施例11) 正極活物質として実施例1および実施例9のリチウム含有複合酸化物をそれぞれ単独で用いて非水二次電池を作製した。正極は、正極活物質92質量部、人造黒鉛4.5質量部、カーボンブラック0.5質量部、ポリフッ化ビニリデン3質量部を混合して作製したペーストをアルミニウム箔基材上に塗布し、乾燥後に加圧成形することにより得た。

【0106】負極は、天然黒鉛92質量部、低結晶性カーボン3質量部、ポリフッ化ビニリデン5質量部を混合して作製したペーストを銅箔基材上に塗布し、乾燥後に加圧成形することにより得た。

【0107】上記正極および負極を、厚みが16μmの微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを介して捲回し、電解液として、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比1:2の混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1.2mol/dm<sup>3</sup>の濃度で溶解させたものを用い、600mAhの容量の円筒型非水二次電池を作製した。なお、正極活物質と負極活物質の質量比率

〔(正極活物質の質量)/(負極活物質の質量)〕は1.9とした。

【0108】(実施例12) 正極活物質として、実施例1のリチウム含有複合酸化物を70質量%、LiCoO<sub>2</sub>を30質量%の割合で混合して用いたこと以外は実施例11と同様の構成で非水二次電池を作製した。

【0109】(比較例7) 正極活物質として、比較例6のリチウム含有複合酸化物、市販の非水二次電池に使用されているLiCoO<sub>2</sub>およびLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>をそれぞれ単独で用いたこと以外は実施例11と同様の構成で非水二次電池を作製した。

【0110】上記実施例11、実施例12および比較例7の非水二次電池について、サイクル特性および高温貯蔵特性を評価した。サイクル特性は、1C(600mA)の電流値で充放電を行ったときの、サイクル初期の放電容量に対する100サイクル後の放電容量の割合〔容量維持率(%)〕で評価した。高温貯蔵特性は、電池を60℃で20日間保持する貯蔵試験を行ったときの貯蔵前後での放電容量の変化、すなわち、1Cの電流値で充放電を行ったときの放電容量を貯蔵前後で比較し、貯蔵前の放電容量に対する貯蔵後の放電容量の割合〔容量維持率(%)〕で評価した。これらの特性評価の結果を表5に示した。

【0111】

【表5】

電池	正 極 活 物 質	容 量 維 持 率 (%)	
		サイクル特性	高温貯蔵特性
実施例11	実施例1	96	97
	実施例9	98	98
実施例12	実施例1+LiCoO <sub>2</sub>	94	96
比較例7	比較例6	92	87
	LiCoO <sub>2</sub>	88	91
	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	93	90

【0112】本発明のリチウム複合酸化物を正極活物質として用いた実施例11および実施例12の非水二次電池は、厚みが16μmと薄いセパレータを用いたにもかかわらず、サイクル特性および高温貯蔵特性に優れていたが、本発明の範囲外の組成となる比較例6や、市販の非水二次電池で用いられているLiCoO<sub>2</sub>あるいはLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>を正極活物質として用いた比較例7の非水二次電池は、サイクル特性および高温貯蔵特性が本発明のものより劣っていた。

【0113】また、実施例11と実施例12の電池を2C(1200mA)で放電させ、大電流放電での特性を調べたところ、実施例11の電池の放電容量が525mAhであったのに対し、実施例12の電池では573mAhと特性の顕著な向上が認められた。これは、リチウム含有コバルト酸化物を本発明のリチウム含有複合酸化物に混合して用いたことによるものである。

【0114】(実施例13) さらに、負極活物質として、Siと炭素質材料とを複合化した材料を用いて非水

二次電池を作製した。Si粉末と人造黒鉛とを遊星ボールミルで混合して複合化し、得られた複合体をふるい分けして負極活物質とした。正極活物質として、実施例1のリチウム含有複合酸化物を用い、他は実施例11と同様の構成で非水二次電池を作製した。ただし、正極活物質と負極活物質の質量比率は6.6とした。この電池では、負極活物質として高容量材料を用いたことにより、正極活物質の質量比率を高めることができたため、実施例11と同一サイズで放電容量を約7%大きくすることができた。

【0115】上記非水二次電池について、2C放電での放電容量を測定したところ605mAhとなり、大電流放電でも優れた特性を有する電池を実現することができた。これは、正極活物質の質量比率を高めたことにより、放電時の正極活物質への負荷が軽減され、電圧降下が減少したためと考えられる。

【0116】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、一般

式  $\text{Li}_{1+x+\alpha} \text{Ni}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2} \text{MyO}_2$   
 [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ であって、 $\text{M}$ は $\text{Co}$ 、または $\text{Co}$ と $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ge}$ および $\text{Sn}$ からなる群から選択された1種以上の元素]などで表される組成を有し、結晶構造の安定性が高く、充放電の可逆性が良好で、高密度のリチウム含有複合酸化物とその製造方法を提供することができる。上記リチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いることにより、高容量で耐久性に優れた非水二次電池が構成可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1で合成したリチウム含有複

合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

【図2】 本発明の実施例8で合成したリチウム含有複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

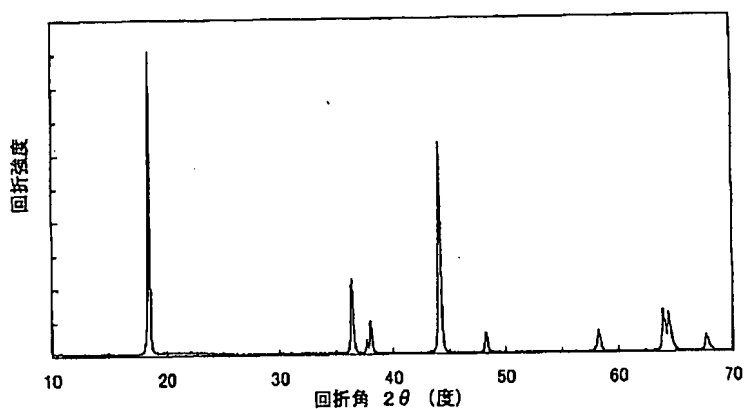
【図3】 本発明の実施例9で合成したリチウム含有複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

【図4】 本発明の比較例4で合成したリチウム含有複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

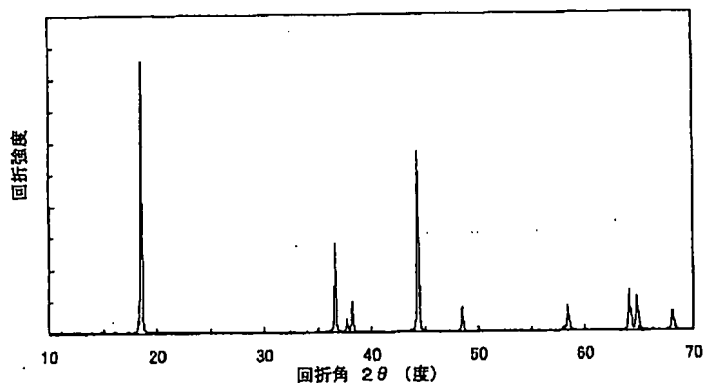
【図5】 本発明の比較例5で合成したリチウム含有複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

【図6】 本発明の実施例1、実施例6、実施例8、比較例1および比較例2で合成したリチウム含有複合酸化物を正極に用いた電池の正極の放電曲線を示す図である。

【図1】

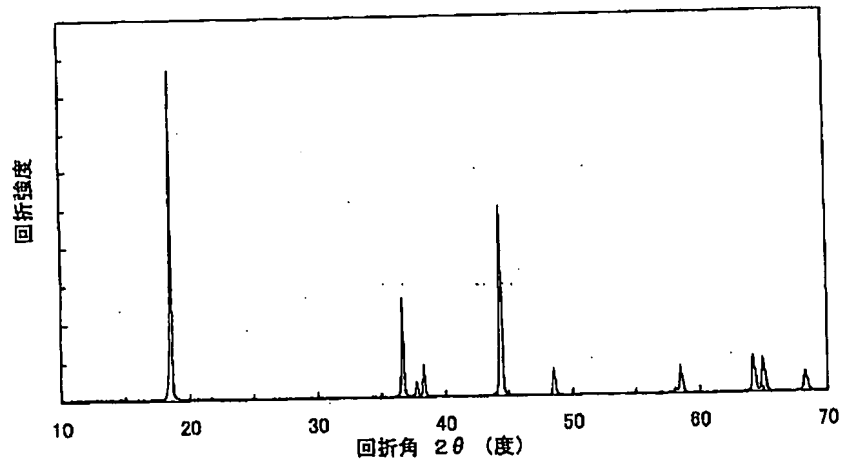


【図2】

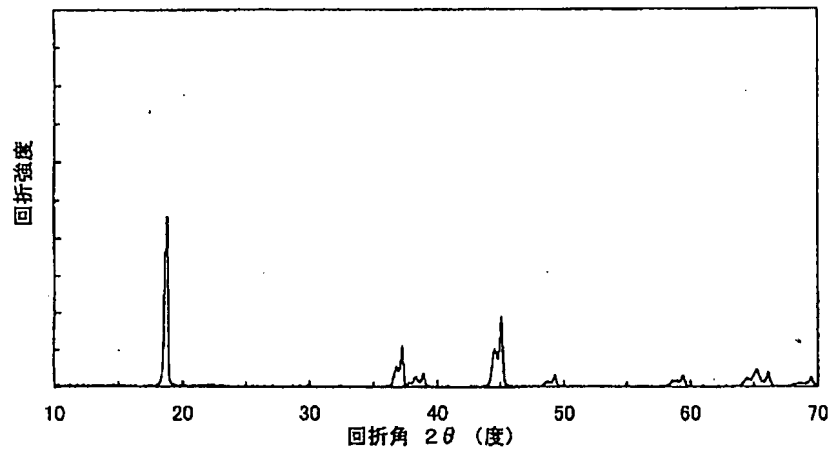




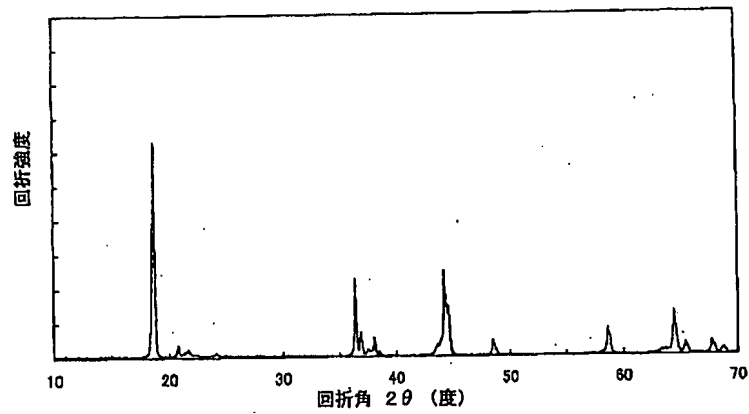
【図3】



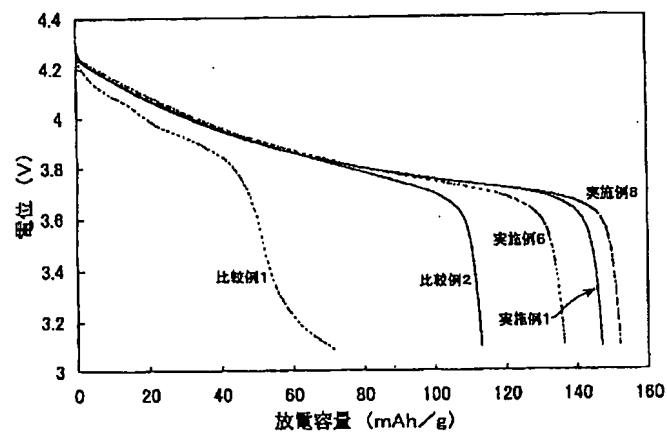
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 青山 茂夫  
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AC06 AD03 AD06  
AE05  
5H050 AA07 AA08 AA19 BA16 BA17  
CA08 CA09 CB02 CB07 CB08  
CB12 EA10 EA24 FA19 GA02  
GA10 HA02 HA08 HA13 HA14  
HA20